



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 40 266 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 40 266.6
㉔ Anmeldetag: 15. 9. 97
㉕ Offenlegungstag: 18. 3. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
G 01 N 33/18
G 01 N 13/00
G 01 N 21/35
G 01 N 21/55
G 01 N 27/02
G 01 N 27/22
G 01 N 25/18
G 01 N 21/84
G 05 D 11/02

DE 197 40 266 A 1

⑦ Anmelder:

Eberl, Ronald, Dr., 06114 Halle, DE; Wilke, Jürgen,
Prof. Dr., 06366 Köthen, DE

⑦ Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤ Verfahren zum Nachweis von Tensiden in wäßrigen Lösungen

⑤ Für die automatische Dosierung von Tensiden z. B. in Reinigungslösungen ist eine schnelle und einfache Bestimmung des aktuellen Tensidgehaltes erforderlich. Die bisherigen Standardverfahren (Titration, Komplexbildung mit photometrischer Auswertung oder Chromatographie) sind dafür ungeeignet, da sie eine Probenahme und Probenaufbereitung erfordern, zusätzliche Chemikalien benötigen und damit insgesamt schwer automatisierbar sind. Der apparative Aufwand ist beträchtlich. Das Erreichen eines bestimmten Tensidanteils in wäßrigen Lösungen (nahe der kritischen Mizellbildungskonzentration) kann erfindungsgemäß folgendermaßen detektiert werden: Der Meßfühler einer zum Nachweis von Wasser geeigneten Meßvorrichtung taucht zeitweise in die zu untersuchende Lösung ein. Das Signal dieser Meßvorrichtung wird jedoch nach dem Herausnehmen des Fühlers ausgewertet. Nur bei größeren Tensidanteilen verbleibt ein geschlossener Wasserfilm auf dem Meßfühler, wodurch das Meßsignal in charakteristischer Weise beeinflusst wird. Eine solche Anordnung kann einfach und mit geringem Aufwand aufgebaut werden, ist leicht automatisierbar und für den in-line-Einsatz geeignet.

DE 197 40 266 A 1

Tenside als oberflächenaktive Substanzen werden in zahlreichen Bereichen der Volkswirtschaft, insbesondere auch bei Reinigungsprozessen, eingesetzt. Ihre Wirksamkeit, d. h. die Veränderung der Eigenschaften des Gesamtsystems, hängt in hohem Maße von der Konzentration ab. Mit zunehmendem Tensidgehalt sinkt beispielsweise die Oberflächenspannung der Lösung stark ab, bis nach Überschreiten eines bestimmten, substanzspezifischen Grenzwertes (des sog. cmc-Wertes) eine Sättigung eintritt, d. h., eine weitere Erhöhung der Konzentration bewirkt nur noch geringe Veränderungen der Oberflächenspannung der Lösung. Die Größe dieses Grenzwertes hängt von mehreren Faktoren ab, zu denen auch die Temperatur sowie der Gehalt an organischen Stoffen oder Ionen in der Lösung zählt. Bei einer geringeren Tensidkonzentration wird die beabsichtigte Wirkung (z. B. Reinigung) reduziert; eine Erhöhung über das optimale Maß hinaus bringt dagegen ökonomische und ökologische Nachteile mit sich.

Die Dosierung von Tensiden erfolgt meist durch Zugabe einer empirischen oder vorgeschriebenen Menge zur jeweiligen Lösung. Der Abhängigkeit der optimalen Konzentration von anderen Größen (z. B. Temperatur, Härte des Wassers, Verschmutzungsgrad bei Reinigungseinsatz) versucht man Rechnung zu tragen durch

- (a) Modifizierung der Dosierungsvorschriften,
- (b) Zusatz von Puffersubstanzen oder/und
- (c) eine Dosierung, die auch unter "worst case"-Bedingungen eine ausreichende Wirkung garantiert.

Für Reinigungszwecke wird generell eine z. T. erheblich erhöhte Dosierung vorgenommen, um den "Verbrauch" an Tensiden, die sich mit Verschmutzungen verbinden, zu kompensieren. Darüberhinaus kommt es vor allem im Haushaltsbereich (subjektiv bedingt) zu erheblichen Abweichungen von den Dosierungsvorschriften. Bei automatischer Einstellung der optimalen Tensidkonzentration könnten große Mengen an Tensiden eingespart werden, ohne daß die Gefahr einer Unterdosierung besteht.

Entscheidender Bestandteil eines solchen Dosiersystems ist ein Sensor, der das Erreichen der gewünschten Tensidkonzentration detektiert. Dieser sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- klein und preiswert
- robust und zuverlässig
- kurze Ansprechzeit
- wartungsfrei (mithin ohne zusätzliche Chemikalien)
- möglichst unabhängig von der Tensidart.

Klassische Tensidbestimmungsmethoden mittels Titration, Chromatographie oder Spektroskopie sind daher für diese Aufgabe ungeeignet.

Bisher bekanntgewordene Arbeiten zur automatischen Dosierung von Tensiden beziehen sich vor allem auf den Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmaschinen. Aus dem Jahr 1988 stammt ein Patent "Vorrichtung zur Dosierung von Tensiden durch Bestimmung der in einer wäßrigen Lösung vorhandenen freien Tenside ..." (DE 36 25 817). Dabei wird durch Rühren oder Einblasen von Luft Schaum erzeugt, dessen Höhe ein Maß für den Tensidgehalt darstellt. Nachteilig sind der nicht unerhebliche Aufwand sowie das unterschiedliche Schaumbildungsvermögen der einzelnen Tenside.

Andere Verfahren beruhen auf der Messung der optischen Dichte oder Trübung der Waschlauge (z. B. JP 04053589

(1992); JP 04122384 (1992)). Die Meßwerte hängen außer vom Tensidgehalt auch von Feststoffanteilen der Waschlauge sowie evtl. Ausfärbungen ab und können so erhebliche Abweichungen aufweisen.

- 5 Eine weitere Möglichkeit besteht in der Erfassung der Konzentration von optischen Aufhellern, die in Waschmitteln enthalten sind und fluoreszente Eigenschaften aufweisen (DE 29 49 254 (1981)). Abgesehen vom unterschiedlichen Anteil dieser Stoffe ist die Methode generell auf 10 Waschmittel beschränkt, da andere Tensidanwendungen diese Zusätze i. a. nicht erfordern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein robustes, schnelles und wenig aufwendiges Verfahren zu entwickeln, das das Erreichen einer bestimmten Tensidmenge in wäßriger Lösung als Grundlage für eine automatische Dosierung 15 signalisiert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Meßfühler, der als Teil eines geeigneten Meßverfahrens die Anwesenheit von Wasser auf seiner Oberfläche detektieren kann, sich zeitweilig in der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet und das Meßsignal kurz nach dem Entfernen des Meßfühlers aus der Lösung aufgenommen und ausgewertet wird.

Aus der Literatur ist zwar bekannt, daß sich das Ablaufverhalten von Wasser verändert, wenn Tenside zugesetzt werden. Während reines Wasser z. B. auf Glasoberflächen nahezu vollständig abläuft, bleibt bei Anwesenheit von Tensiden unter bestimmten Bedingungen ein dünner Wasserfilm auf der Oberfläche zurück. Bisherige Anordnungen zur Untersuchung dieses Effekts waren jedoch nicht geeignet und auch nicht dafür vorgesehen, die oben dargelegten Anforderungen zu erfüllen. Sie dienten nicht zur Erkennung eines bestimmten Tensidgehaltes, sondern zur Abschätzung der auf einer Tauchkörperoberfläche verbleibenden Restflüssigkeitsmenge bzw. deren Benetzungseigenschaften. Kurzendörfer und Mitarbeiter untersuchten in diesem Zusammenhang die Größe der Flüssigkeitsrestmenge, indem die auf einem Tauchkörper spezieller Geometrie bei einem in Geschwindigkeit und Höhe spezifizierten Austauschvorgang eintretende Gewichtsänderung bestimmt wurde [Kurzendörfer, C.P., Altenschöpper, T., Völkel, H.J.: Progr. Colloid & Polymer Sci. 69, 145-153 (1984)]. Hohe Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen, Dichteänderungen und Turbulenzen der Meßflüssigkeit schließen einen Einsatz dieses 40 Verfahrens im beschriebenen Einsatzgebiet ebenso aus wie die Kontaktwinkelmessung nach Beck [Beck, R.: Seifen, Öle, Fette, Wachse 108, 496-501 (1982)], die zusätzlich noch aufgrund des nur mit sehr hohem Aufwand automatisierbaren Meßvorgangs ausscheidet.

Wie in umfangreichen eigenen experimentellen Untersuchungen gezeigt werden konnte, erfolgt die Bildung eines weitgehend geschlossenen Wasserfilms beim Ablauen auf einer harten Oberfläche erst bei einer bestimmten Tensidkonzentration, die in der Nähe des oben erwähnten cmc-Wertes liegt. Wie sich dabei zeigte, sind zum Nachweis dieses Wasserfilms und damit des entsprechenden Tensidgehaltes überraschend einfache Meßanordnungen geeignet, wenn erfindungsgemäß das Signal eines möglichst spezifisch auf Wasser ansprechenden Meßfühlers nach dem Entfernen dieses Fühlers aus der Flüssigkeit bestimmt und ausgewertet wird. Hervorzuheben ist die in zahlreichen Messungen bestätigte hohe Reproduzierbarkeit sowie die schnelle Ansprech- bzw. Erholungszeit sowohl in Richtung steigender wie auch abnehmender Tensidkonzentrationen. Weitere Vorteile des beschriebenen Verfahrens sind die Unabhängigkeit von der Art des Tensids, die vielfältig variierbare und damit den gegebenen Bedingungen anpaßbare geometrische Form, die robuste und damit für einen industriellen Einsatz geeig-

nete Ausführung sowie die einfach zu automatisierende Funktionsweise.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Zugabe von Tensiden z. B. zu Reinigungsflüssigkeiten derart zu steuern oder zu regeln, daß die i. a. als optimal geltende Konzentration nahe der kritischen Mizellkonzentration (cmc) unabhängig von äußeren Einflüssen wie Verschmutzungsgrad, Temperatur, Salzgehalt u. a. eingehalten wird. Damit können sowohl eine Unterdosierung mit ungenügender Tensidwirkung als auch eine Überdosierung mit negativen ökonomischen und ökologischen Konsequenzen vermieden werden. Daraus ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten insbesondere in industriellen Reinigungsprozessen. Da der Meßeffect im Rahmen der Meßgenauigkeit reversibel ist, kann auch das Entfernen von Tensid aus der Lösung detektiert werden (Spülvorgänge). Eine weitere Einsatzmöglichkeit im gewerblichen Bereich besteht darin, stark bzw. schwach tensidhaltige Abwässer automatisch z. B. für getrennte Klärvorgänge zu erkennen.

Eine mögliche Ausgestaltung dieser Erfindung soll anschließend beschrieben werden (Fig. 1). Der Meßfühler besteht aus einem u-förmig gebogenen, 3 mm dicken Quarzglasstab 1, wie er in der Literatur als optisch-intrinsischer Sensor beschrieben wird [z. B. Eberl, R., Wilke, J.: Sensors and Actuators B 32, 203-208 (1996)]. Eine Lichtquelle 2, z. B. eine Miniaturglühlampe, strahlt Licht in das eine Ende dieses Meßfühlers ein. Optisch und thermisch abgeschirmt fängt ein PbS-Detektor 3 mit vorgesetztem Interferenzfilter für eine Wellenlänge von 1,93 µm die austretende Lichtleistung auf, wobei sich je nach Intensität sein elektrischer Widerstand ändert, was wiederum über eine elektronische Schaltung in eine Spannungsänderung umgesetzt wird.

Eine Ablaufsteuerung 4 realisiert den nachfolgend beispielhaft beschriebenen Meßvorgang für die Anordnung in Fig. 1: Über Schläuche oder Rohre sind eine Kleinpumpe 5 im Vorratsgefäß 6, die Meßzelle 7 sowie ein Schaltventil 8 in der gezeigten Weise miteinander verbunden.

1. Die Pumpe 1 wird eingeschaltet und füllt die Meßzelle 7; das Ventil 8 ist geschlossen, so daß das Meßgut aus der Meßzelle überlaufend wieder zurück in den Vorratsbehälter gelangt. Das Detektorsignal bei gefüllter Meßzelle wird gemessen und analog oder digital gespeichert.
2. Die Pumpe 4 wird ausgeschaltet und das Ventil 8 geöffnet, so daß die Meßzelle 7 leerläuft. Eine bestimmte Zeit nach diesem Vorgang, oder nachdem ein optionaler Füllstandssensor die Entleerung detektiert hat, wird das Detektorsignal gemessen und von dem in Schritt 1. erhaltenen Signal subtrahiert. Die Differenz ist bei hohem Tensidgehalt (nahe des cmc-Wertes) wesentlich kleiner als bei niedrigen Konzentrationen (Fig. 2). Ein Komparator vergleicht die erhaltene Differenz mit einem vorzugebenden Wert und steuert die weitere Zugabe von Tensid zur Lösung. Anstelle der Differenzbildung kann auch das Verhältnis (Quotient) der beiden Werte gebildet werden.
3. Nach Durchmischen der Lösung beginnt der Vorgang wieder mit dem 1. Schritt. Die Schritte 1. und 3. können auch gleichzeitig durchgeführt werden.

Eine andere Möglichkeit, den intermittierenden Kontakt von Meßfühler und Meßflüssigkeit zu realisieren, besteht im zeitweisen Anlegen eines Überdrucks (z. B. Druckluft) an die normalerweise mit Meßflüssigkeit gefüllte Meßzelle bzw. im zeitweisen Anlegen eines Unterdrucks (z. B. über Saugpumpe) an die normalerweise entleerte Meßzelle. Daneben ist natürlich auch das entsprechende Bewegen des

Sensors möglich, was beispielsweise für ein einfaches Handmeßgerät in Form einer Tauchsonde vorteilhaft erscheint. In diesem Fall wird die Ablaufsteuerung vorteilhaft durch eine geeignete Detektion des eingetauchten bzw. herausgenommenen Zustandes ergänzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis von Tensiden in wäßriger Lösung unter Anwendung eines Meßverfahrens, das zur Detektion von Wasser geeignet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine oder auch mehrere zeitlich aufeinanderfolgende Messungen mit dem genannten Meßverfahren erfolgen, sobald sich mindestens ein Teil des zugehörigen Meßfühlers, der sich zuvor in der zu untersuchenden Lösung befand, nicht mehr in dieser Lösung befindet.
2. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detektionsverfahren auf der Absorption infraroter Strahlung durch das Wasser basiert, insbesondere in den Wellenlängenbereichen um 1,4 µm, 1,93 µm sowie 3 µm.
3. Verfahren nach 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßfühler als Teil eines Lichtleiters ausgeführt ist.
4. Verfahren nach 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßfühler als optisches Bauteil unter Ausnutzung des ATR-(Abgeschwächte TotalReflexion)-Effektes ausgeführt ist.
5. Verfahren nach 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßfühler als lichtdurchlässiges Bauteil ausgeführt ist, das von der NIR-Strahlung durchstrahlt wird.
6. Verfahren nach 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßfühler als weitgehend lichtundurchlässiges Bauteil ausgeführt ist, dessen Reflexionsverhalten gemessen wird.
7. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detektionsverfahren die komplexe elektrische Impedanz oder lediglich deren Realteil (Ohmscher Widerstand) oder deren Imaginärteil (Kapazität) des Meßfühlers erfaßt.
8. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detektionsverfahren auf der Messung der Wärmekapazität und/oder der Wärmeleitung beruht.
9. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detektionsverfahren die Veränderung der Schwingungsparameter, wie z. B. Amplitude oder Eigenfrequenz, des zu Schwingungen angeregten Meßfühlers erfaßt.
10. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das oder die nach Anspruch 1 gemessene(n) Signal(e) mit dem Signal des in der Lösung befindlichen Meßfühlers vergleicht.
11. Verfahren nach 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Signale zweier Meßfühler miteinander verglichen werden, von denen sich der eine noch in der zu untersuchenden Lösung befindet, wenn sich der andere bereits nicht mehr darin befindet.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

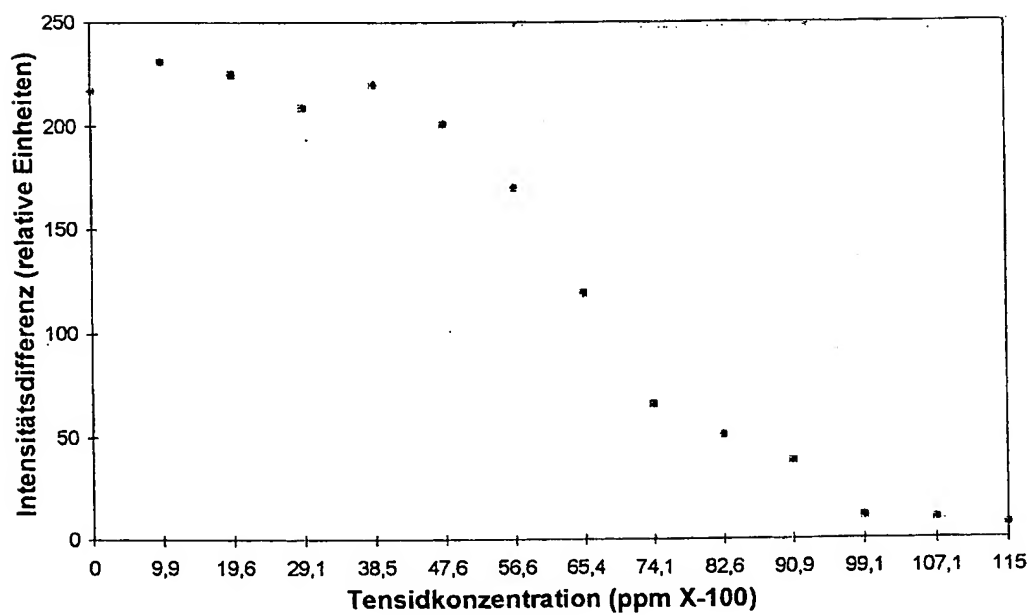
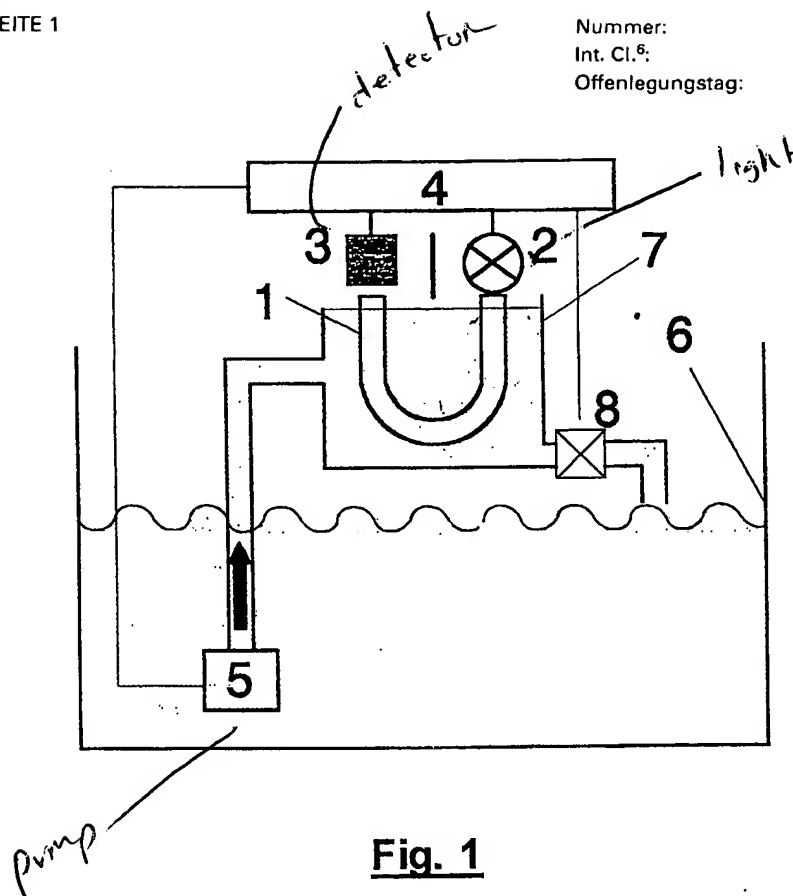


Fig. 2

PUB-NO: DE019740266A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19740266 A1
TITLE: Measurement of tenside presence in laundry water

PUBN-DATE: March 18, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
EBERL, RONALD DR	DE
WILKE, JUERGEN PROF DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
EBERL RONALD DR	DE
WILKE JUERGEN PROF DR	DE

APPL-NO: DE19740266

APPL-DATE: September 15, 1997

PRIORITY-DATA: DE19740266A (September 15, 1997)

INT-CL G01N033/18 , G01N013/00 , G01N021/35 , G01N021/55 , G01N027/02 , G01N027/22 ,
(IPC): G01N025/18 , G01N021/84 , G05D011/02

EUR-CL (EPC): G05D011/13 , G01N013/02 , G01N021/55 , G01N033/18

ABSTRACT:

CHG DATE=19990702 STATUS=O>A measuring process demonstrates the presence of tensides in aqueous solution. One or a series of measurements are initiated, as soon as all or part of the light waveguide sensor which was in the solution is no longer in the solution. The detection process uses the absorption of e.g. infrared emissions by water especially at the wavelengths 1.4 μ m, 1.93 μ m and 3 μ m using the attenuated total reflection process. The sensor is dipped in the solution from time to time and removed, with immediate evaluation of the signal. The water only remains covering the sensor surface in the presence of a relatively large concentration of tensides, generating a characteristic signal.